

CFO 17617  
US/as

A.N. 10/671,674

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 9月19日

出願番号 Application Number: 特願 2003-328076

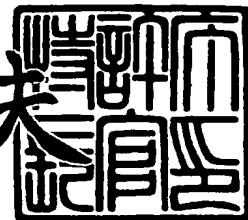
[ST. 10/C]: [JP 2003-328076]

出願人 Applicant(s): キヤノン株式会社

2003年10月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特 2003-3086653

**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** 257253  
**【提出日】** 平成15年 9月19日  
**【あて先】** 特許庁長官 殿  
**【国際特許分類】** G03G 5/06  
 G03G 5/00

**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内  
**【氏名】** 大垣 晴信

**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内  
**【氏名】** 田中 孝和

**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内  
**【氏名】** ▲高▼谷 格

**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内  
**【氏名】** 石塚 由香

**【特許出願人】**  
**【識別番号】** 000001007  
**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
**【氏名又は名称】** キヤノン株式会社  
**【代表者】** 御手洗 富士夫

**【代理人】**  
**【識別番号】** 100090538  
**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 西山 恵三  
**【電話番号】** 03-3758-2111

**【選任した代理人】**  
**【識別番号】** 100096965  
**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 内尾 裕一  
**【電話番号】** 03-3758-2111

**【先の出願に基づく優先権主張】**  
**【出願番号】** 特願2002-291282  
**【出願日】** 平成14年10月 3日

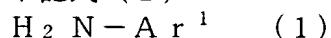
**【手数料の表示】**  
**【予納台帳番号】** 011224  
**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**  
**【物件名】** 特許請求の範囲 1  
**【物件名】** 明細書 1  
**【物件名】** 要約書 1  
**【包括委任状番号】** 9908388

## 【書類名】特許請求の範囲

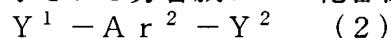
## 【請求項 1】

下記式 (1)



(式中、 $Ar^1$  は置換または無置換の一価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の一価の芳香族複素環基を示す。)

で示される芳香族アミン化合物と、下記式 (2)

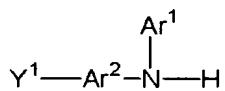


(式中、 $Ar^2$  は置換または無置換の二価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の二価の芳香族複素環基を示し、 $Y^1$  及び $Y^2$  はそれぞれ独立してヨウ素原子、臭素原子、または塩素原子を示す。)

で示される芳香族ジハロゲン化合物とを、

少なくとも 1 つの環状炭化水素基を有するリン含有配位子を有する金属触媒及び塩基性化合物の存在下で、不活性な溶媒中で反応させる工程を有することを特徴とする下記式 (3)

## 【化 1】



(3)

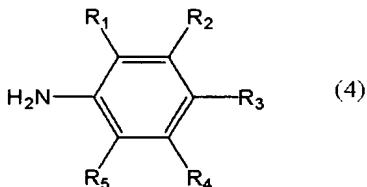
(式中、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$  及び $Y^1$  は上記と同義である。)

で示される芳香族ハロゲン化アミン化合物の製造法。

## 【請求項 2】

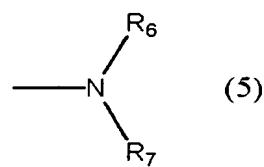
前記式 (1) が

## 【化 2】



(式中、 $R_1$  ～  $R_5$  はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ～ 8 のいずれかよりなる置換または無置換のアルキル基、炭素数 1 ～ 8 のいずれかよりなる置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換のアリールエーテル基、フッ素原子、炭素数 1 ～ 8 のいずれかよりなるフッ化アルキル基、置換または無置換のアリールチオエーテル基、置換または無置換のピリジル基、または

## 【化 3】



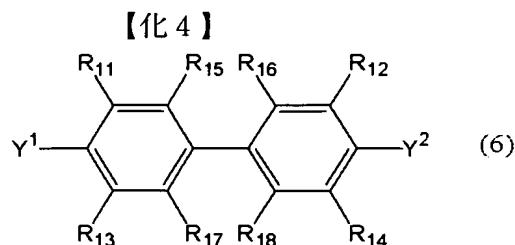
[式中、 $R_6$  及び $R_7$  はそれぞれ独立に置換または無置換のアルキル基、または、置換または無置換のアリール基を示す。]

を示す。)

で示される芳香族アミン化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法。

## 【請求項 3】

前記式 (2) が



(式中、R<sub>11</sub>～R<sub>18</sub>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～8のいずれかよりなる置換または無置換のアルキル基、炭素数1～8のいずれかよりなる置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換のアリールエーテル基、炭素数1～8のいずれかよりなるフッ化アルキル基、置換または無置換のアリールチオエーテル基、または、置換または無置換のピリジル基を示し、また、R<sub>15</sub>～R<sub>16</sub>、およびR<sub>17</sub>～R<sub>18</sub>は、それぞれ独立に炭素原子、置換または無置換のアルキレン基、置換または無置換のアルキリデン基、酸素原子、窒素原子、または、硫黄原子、を介した結合により縮合多環構造あるいは複素環構造を形成してもよく、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>はそれぞれ独立してヨウ素原子、臭素原子、または、塩素原子を示す。)

で示されるジハロゲン化芳香族化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載のハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法。

【請求項4】

前記金属触媒が、少なくとも1つの環状炭化水素基を有するリン含有配位子を有するパラジウム錯体あるいはニッケル錯体のいずれかであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法。

【請求項5】

前記環状炭化水素基が、置換または無置換のフェニル基、置換または無置換のビフェニル基、置換または無置換のナフチル基、または、置換または無置換のシクロペンタジエニル基であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法。

【請求項6】

前記金属触媒が、パラジウム化合物あるいはニッケル化合物と、少なくとも1つの環状炭化水素基を有するリン含有配位子から前記反応中に反応系内で製造される錯体であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法。

【請求項7】

前記パラジウム化合物あるいはニッケル化合物が、Pd(OAc)<sub>2</sub>、Pd(Ac<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Pd(NO<sub>2</sub>)Cl、(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>、PdCl<sub>2</sub>、Ni(OAc)<sub>2</sub>、Ni(Ac<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Ni(NO<sub>2</sub>)Cl、(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub>、Ni<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>、およびNiCl<sub>2</sub>からなる群から選ばれることを特徴とする請求項6に記載のハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法。

【請求項8】

前記塩基性化合物が、アルカリ金属アルコシキド、アルカリ土類金属アルコシキド、炭酸カリウム、およびリン酸三カリウムからなる群より選ばれることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法。

【請求項9】

前記式(2)及び(3)中のY<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>がそれぞれ臭素原子であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法。

【請求項10】

前記反応時の反応温度が50℃以上150℃以下であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法

【技術分野】

【0001】

本発明はハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法に関する。本発明の製造法により製造されるハロゲン化芳香族アミン化合物は、医薬、農薬の中間体や、有機染料、顔料といった色素類の中間体、あるいは有機エレクトロルミネッセンス材料、電子写真における有機感光体の感光材料、有機導電体材料の中間体として有用な化合物である。

【背景技術】

【0002】

ハロゲン化芳香族アミン化合物は、芳香族化合物の両側に異なる置換基を結合させることができることから、医薬、農薬の中間体や、有機染料、顔料といった色素類の中間体、あるいは有機エレクトロルミネッセンス材料、電子写真における有機感光体の感光材料、有機導電体材料の中間体として有用な化合物である。

【0003】

従来の合成方法でハロゲン化芳香族アミン化合物を合成するに当たっては、例えば、アミノビフェニル化合物の場合、アミノビフェニル化合物を直接ハロゲン化する反応や、ジハロゲン化ビフェニル化合物とアミン化合物とを銅試薬存在下、高温で加熱するウルマン反応（例えば、非特許文献1；非特許文献2参照。）により合成されてきた。しかしながら、アミノビフェニル化合物を直接ハロゲン化する反応では、ハロゲンの置換位置の異なる異性体が存在し、目的とする化合物が効率的に得ることができない。また、ウルマン反応では、反応の選択性が得られないため、目的のハロゲン化アミノビフェニル化合物だけでなく、ジアミノビフェニル化合物が同時に得られるため、目的とする化合物が効率的に得ることができない。そのため、効率的にハロゲン化芳香族アミン化合物を製造する方法が求められていた。

【0004】

また、最近ではBuchwaldやHartwigらにより開発されたアリールハライド化合物とアミン化合物とをパラジウム触媒下で反応させ、効率よくアリールアミン化合物を合成する手法が報告されている。（例えば、非特許文献3；非特許文献4；非特許文献5参照。）。この反応をジハロゲン化ビフェニル化合物に応用した合成としては、特許文献1及び特許文献2に記載されているが、いずれにおいてもジハロゲン化ビフェニル化合物のすべてのハロゲン部分がアミノ化されており、ハロゲン化アミノビフェニル化合物の合成例は示されていない。

【特許文献1】特開平11-21349号公報

【特許文献2】特開平11-322679号公報

【非特許文献1】大有機化学、Vol. 16、52 (1959) 朝倉書店

【非特許文献2】有機化学講座3、66 (1983) 丸善

【非特許文献3】Tetrahedron Letters, Vol. 36, No. 21, 3609 (1995)

【非特許文献4】J. Am. Chem. Soc., Vol. 120, 9772 (1998)

【非特許文献5】J. Org. Chem., 61, 1133 (1996)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、特定なハロゲン化芳香族アミン化合物を高選択性かつ高収率で製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題の改善に鋭意検討した結果、本発明に至った。すなわち、本発

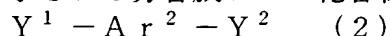
明は、

下記式 (1)



(式中、 $Ar^1$  は置換または無置換の一価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の一価の芳香族複素環基を示す。)

で示される芳香族アミン化合物と、下記式 (2)



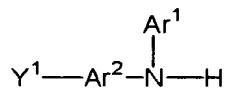
(式中、 $Ar^2$  は置換または無置換の二価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の二価の芳香族複素環基を示し、 $Y^1$  及び $Y^2$  はそれぞれ独立してヨウ素原子、臭素原子、または塩素原子を示す。)

で示される芳香族ジハロゲン化合物と、

少なくとも 1 つの環状炭化水素基を有するリン含有配位子を有する金属触媒及び塩基性化合物の存在下で、不活性な溶媒中で反応させる工程を有することを特徴とする下記式 (3)

【0007】

【化1】



(3)

(式中、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$  及び $Y^1$  は上記と同義である。)

で示される芳香族ハロゲン化アミン化合物の製造法である。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、芳香族アミン化合物とジハロゲン化芳香族化合物を、少なくとも 1 つの環状炭化水素基を有するリン含有配位子を有する金属触媒及び塩基性化合物の存在下で不活性な溶媒中で反応させることにより、今まで製造困難であったハロゲン化芳香族アミン化合物の高選択的かつ高収率で製造する製造法を提供することが可能である。

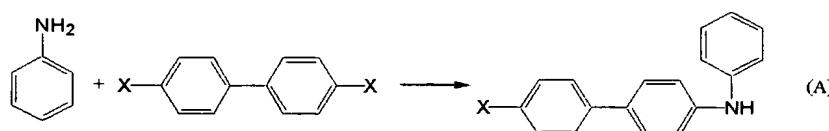
【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の製造方法でハロゲン化アミノビフェニル化合物の合成を行なった場合、下記反応式 (A)

【0010】

【化2】



【0011】

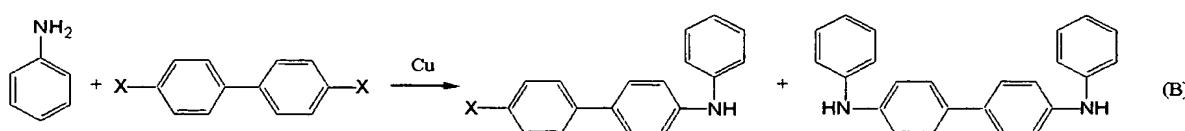
(式中、X はヨウ素原子、臭素原子、または塩素原子を示す。) で示すように目的生成物が選択的に得られる。

【0012】

しかしながら、同反応をウルマン法で行なった場合、下記反応式 (B)

【0013】

【化3】



【0014】

で示すように、目的生成物だけでなく、ビフェニルの両側がアミノ化された生成物が副生成物として得られる。

【0015】

ウルマン法でビフェニルの両側がアミノ化された生成物が得られる理由に関しては詳細には解明していないが、ウルマン反応が高温（約摂氏200度）を必要とするため、反応の選択性が低下しているためであると考えられる。

【0016】

また、BuchwaldやHarwigらにより開発されたパラジウム触媒によるアリールアミン化合物を合成する手法で特開平11-21349号公報、特開平11-322679号公報に記載されているトリ（tert-ブチル）ホスフィンを使用して、同様の反応を行なうと、目的物生成物だけでなく、ビフェニルの両側がアミノ化された生成物が副生成物として得られる。理由に関しては詳細には解明されていないが、パラジウム触媒とトリ（tert-ブチル）ホスフィンより生成する有機金属触媒の反応性が高いために、反応の選択性が低下し、結果としてビフェニルの両側がアミノ化された生成物が得られるものと考えられる。

【0017】

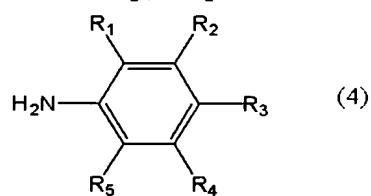
本発明における芳香族アミン化合物とジハロゲン化芳香族化合物とを、不活性な溶媒中で少なくとも1つの環状炭化水素基を有するリン含有配位子を有する金属触媒及び塩基性化合物の存在下で反応させることでハロゲン化芳香族アミン化合物を製造する方法で発現する高選択性については、詳細には解明されていないが、以下の理由が挙げられる。本発明における製造法では、反応温度がウルマン法で行なうほどの高温を必要としないため、反応の選択性を低下させない。また、BuchwaldやHarwigらにより開発された合成法は、金属触媒に電荷を供給する配位子が必要とされるが、配位子から金属への電荷の流入が大きく、金属触媒の電荷密度が高まると、触媒サイクルの最初のステップに当たる芳香族炭素-ハロゲン結合の金属に対する酸化的付加反応が、芳香族上に電子供与基が存在する場合抑制されることが考えられる。ジハロゲン化芳香族化合物の片側のハロゲン原子がアミノ化された段階で、もう一方のハロゲン-炭素間の電荷密度が高くなり、両側のハロゲン原子ともアミノ化されることが阻害され、片側のハロゲン原子のみのアミノ化といった選択性が発現しているものと思われる。しかしながら、金属触媒の配位子としてリン上のすべてがアルキル基で置換されたトリアルキルホスフィンを使用すると、中心金属への電荷の流入が大きいため、反応速度が極めて速くなり、選択性の低下が引き起こされているものと考えられる。

【0018】

本発明において、上記式（1）で示される芳香族アミン化合物は、下記式（4）

【0019】

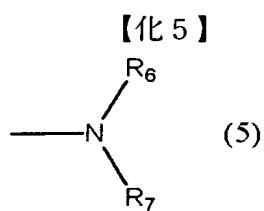
【化4】



【0020】

（式中、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～8のいずれかよりなる置換または無置換のアルキル基、炭素数1～8のいずれかよりなる置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換のアリールエーテル基、フッ素原子、炭素数1～8のいずれかよりなるフッ化アルキル基、置換または無置換のアリールチオエーテル基、置換または無置換のピリジル基、または

【0021】



## 【0022】

[式中、R<sub>6</sub> 及び R<sub>7</sub> はそれぞれ独立に置換または無置換のアルキル基、または、置換または無置換のアリール基を示す。]  
を示す。)

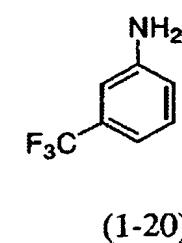
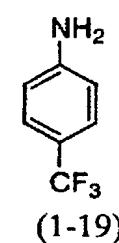
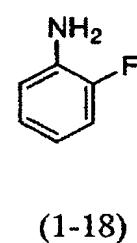
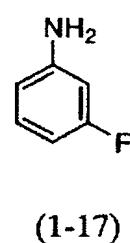
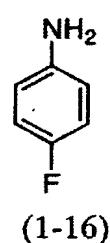
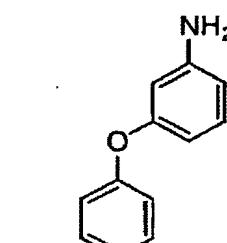
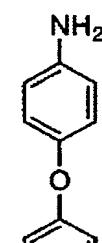
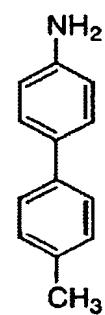
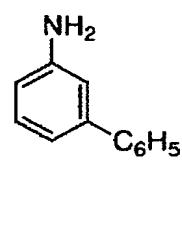
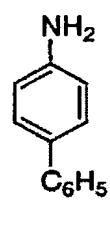
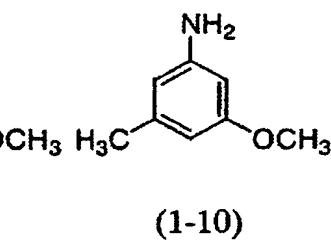
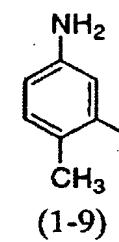
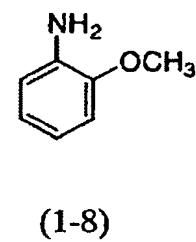
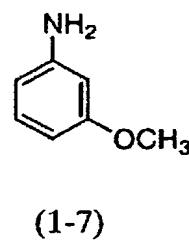
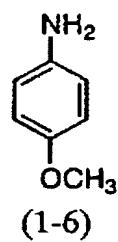
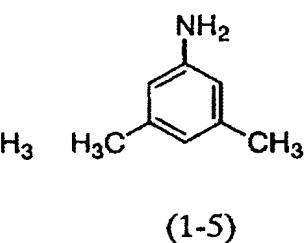
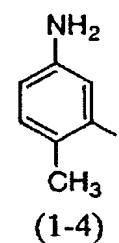
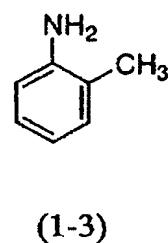
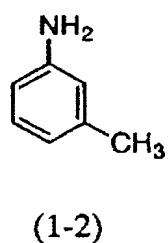
で示される芳香族アミン化合物であることが好ましい。

## 【0023】

本発明における上記式（1）で示される芳香族アミン化合物の具体的構造例を示すが、特にこれらの構造には限定されない。

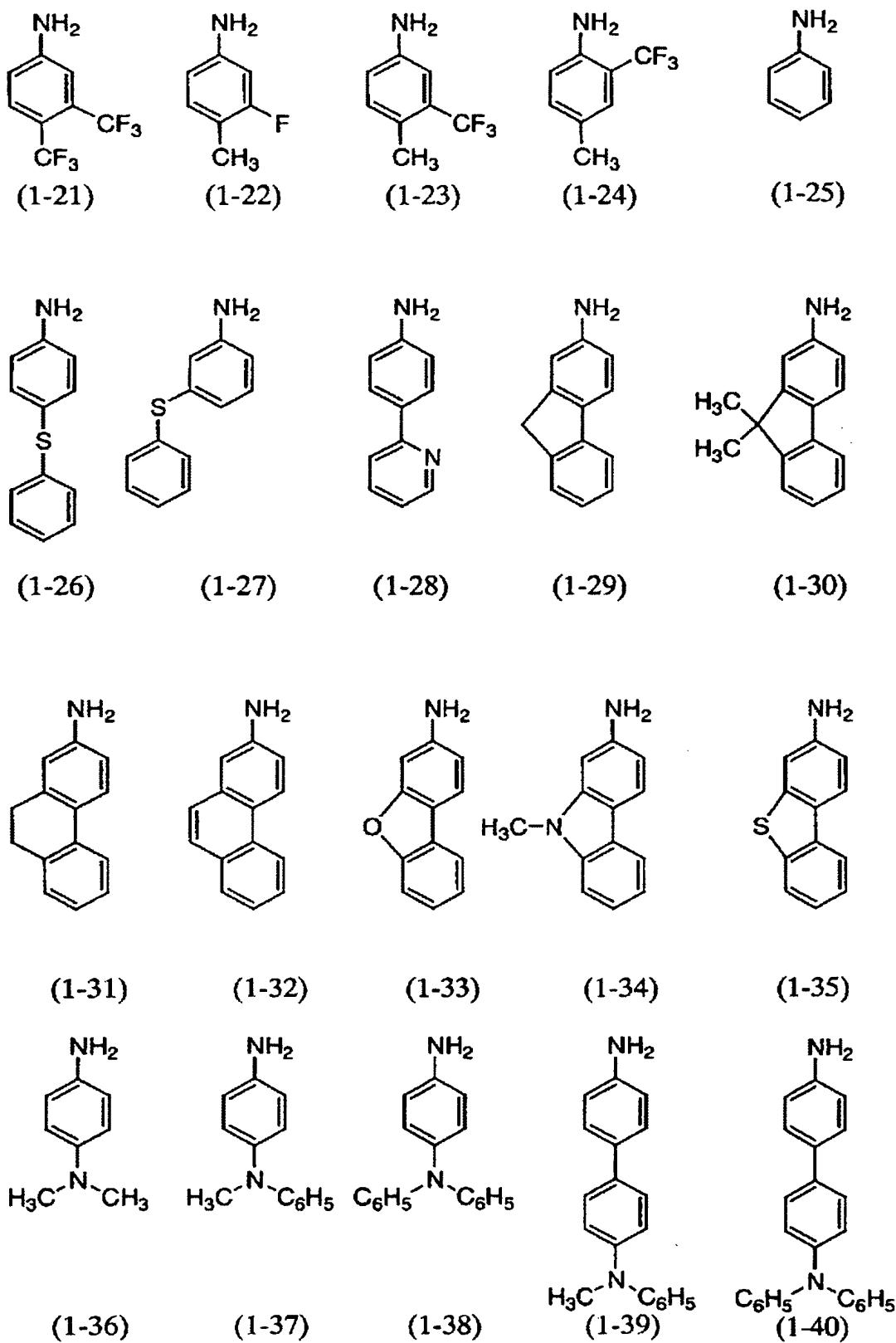
## 【0024】

## 【化6】



【0025】

## 【化7】



【0026】

## 【化8】



(1-41)

(1-42)

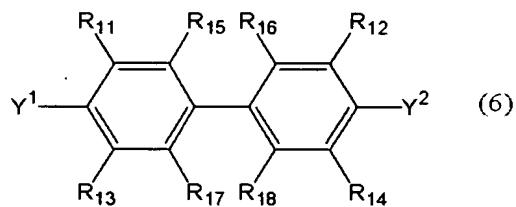
(1-43)

## 【0027】

本発明において、上記式(2)で示されるジハロゲン化芳香族化合物は、下記式(6)

## 【0028】

## 【化9】



## 【0029】

(式中、R<sub>11</sub>～R<sub>18</sub>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～8のいずれかよりなる置換または無置換のアルキル基、炭素数1～8のいずれかよりなる置換または無置換のアルコキシ基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換のアリールエーテル基、炭素数1～8のいずれかよりなるフッ化アルキル基、置換または無置換のアリールチオエーテル基、または置換または無置換のピリジル基を示し、また、R<sub>15</sub>～R<sub>16</sub>、およびR<sub>17</sub>～R<sub>18</sub>は、それぞれ独立に炭素原子、置換または無置換のアルキレン基、置換または無置換のアルキリデン基、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を介した結合により縮合多環構造あるいは複素環構造を形成してもよく、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>はそれぞれ独立してヨウ素原子、臭素原子、塩素原子を示す。)

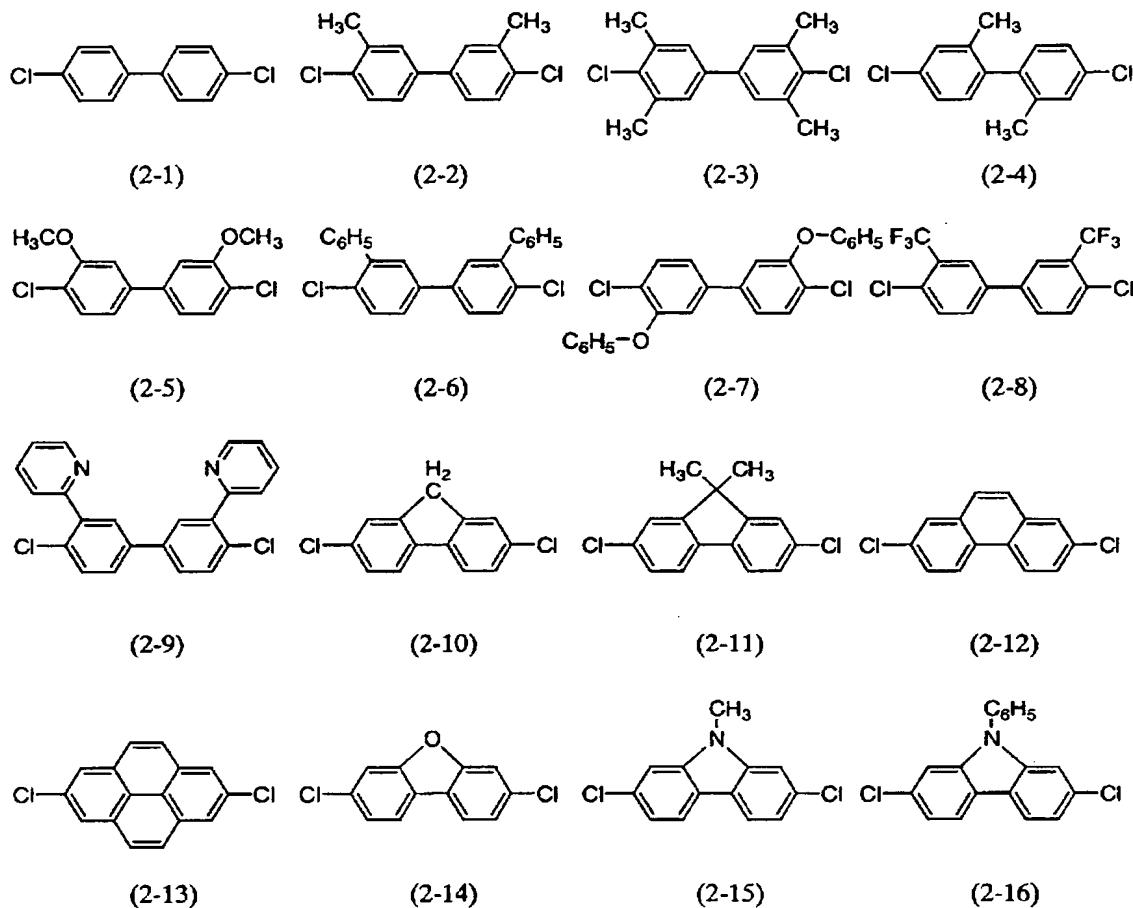
で示されるジハロゲン化芳香族化合物であることが好ましい。また、上記式(2)中のY<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>がそれぞれ臭素原子であることが好ましい。

## 【0030】

本発明における上記式(2)で示されるジハロゲン化芳香族化合物の具体的な構造例を示すが特に限定されない。

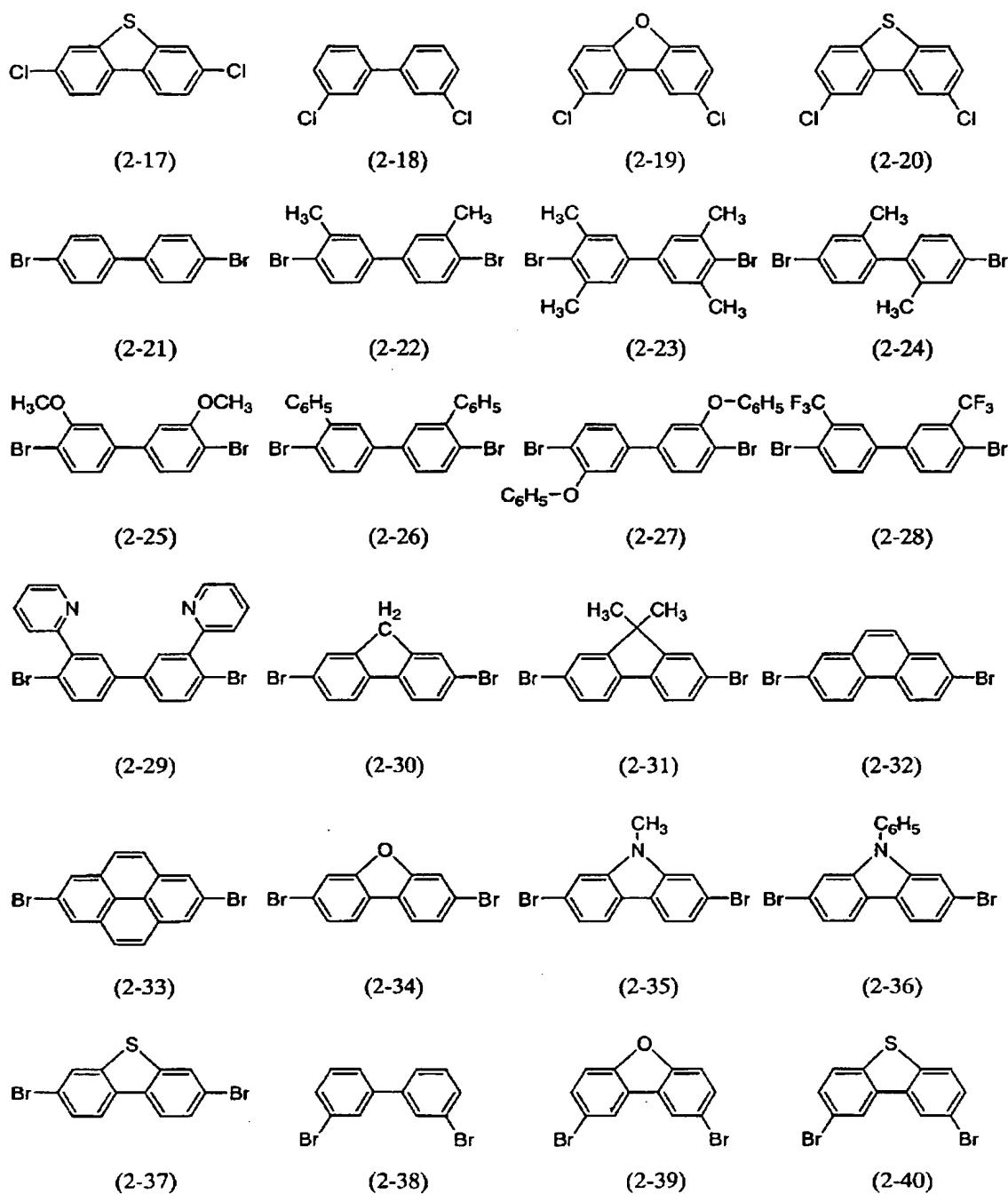
## 【0031】

## 【化10】



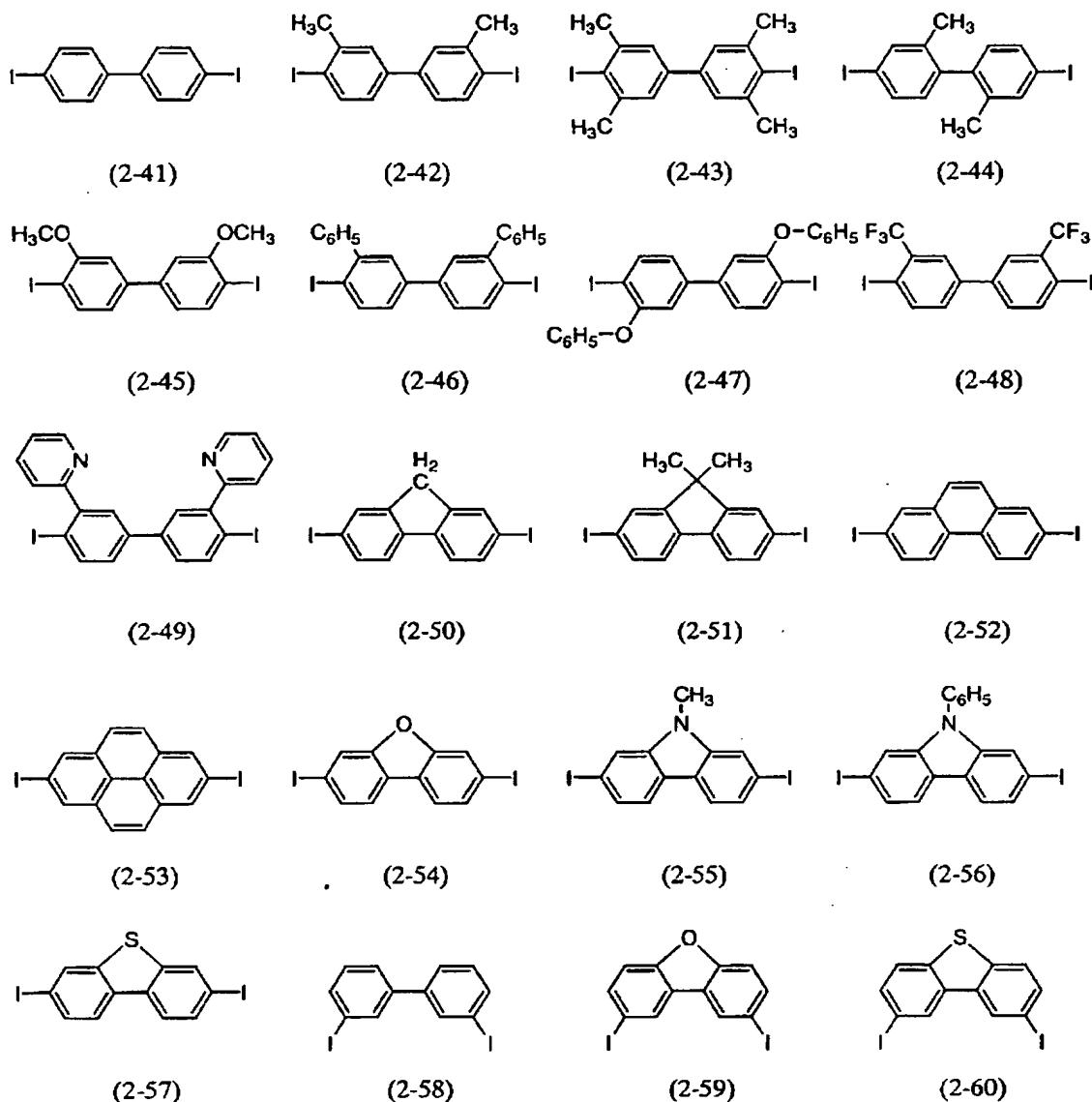
## 【0032】

【化 1 1】



【0033】

## 【化12】



## 【0034】

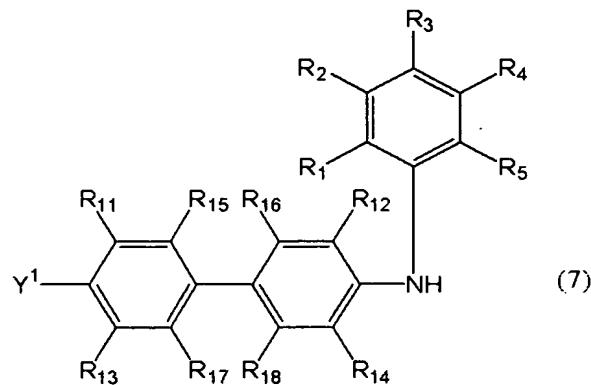
ジハロゲン化芳香族化合物の使用量は上記式（1）で示される芳香族アミン化合物に対し、モル数で1.0～1.2倍であることが好ましく、さらに使用量が上記式（1）で示される芳香族アミン化合物に対し、1.0～1.1倍であることがより好ましい。

## 【0035】

本発明において、上記式（3）で示されるハロゲン化芳香族アミン化合物が下記式（7）

## 【0036】

## 【化13】



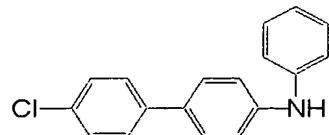
## 【0037】

(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>、R<sub>11</sub>～R<sub>18</sub>、Y<sup>1</sup>は上記と同義である。) で示されるハロゲン化芳香族アミン化合物であることが好ましい。

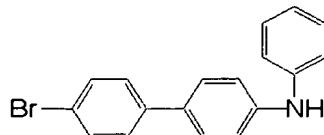
本発明における上記式(3)で示されるハロゲン化芳香族アミン化合物の具体的な構造例を示すが特に限定されない。

## 【0038】

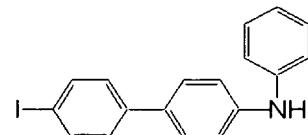
## 【化14】



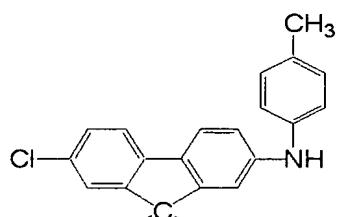
(3-1)



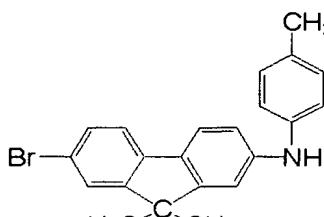
(3-2)



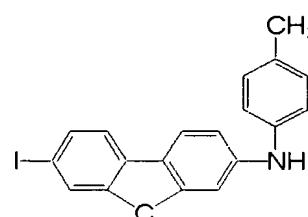
(3-3)



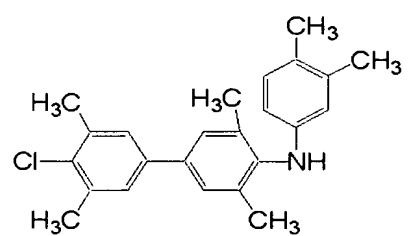
(3-4)



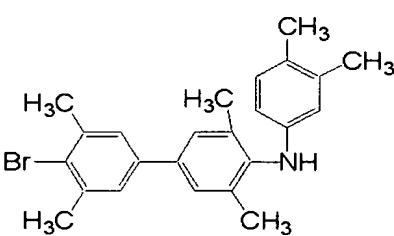
(3-5)



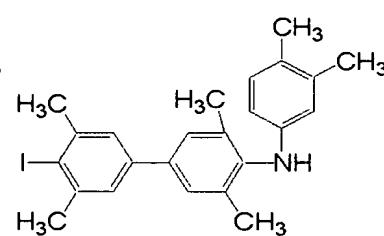
(3-6)



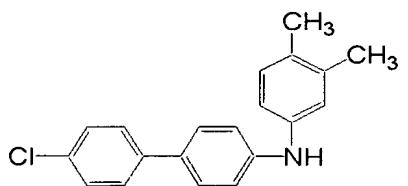
(3-7)



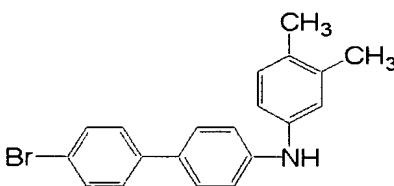
(3-8)



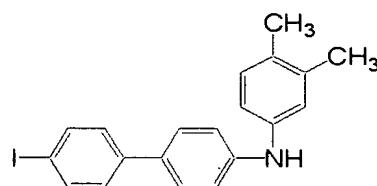
(3-9)



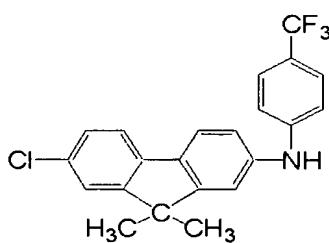
(3-10)



(3-11)

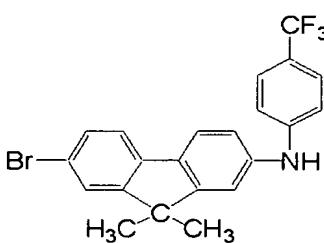


(3-12)

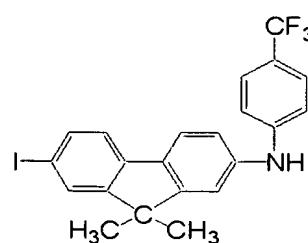


(3-13)

【0039】

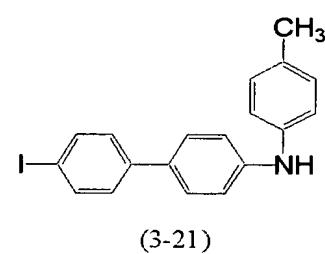
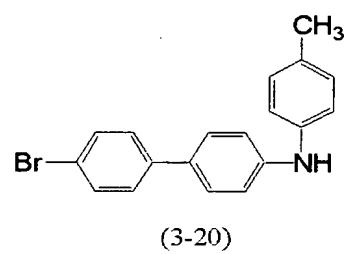
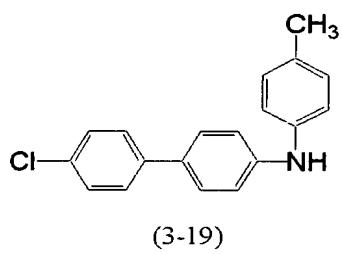
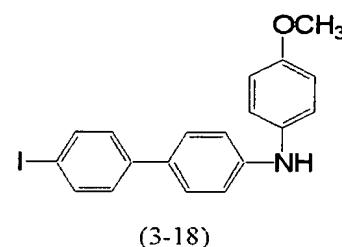
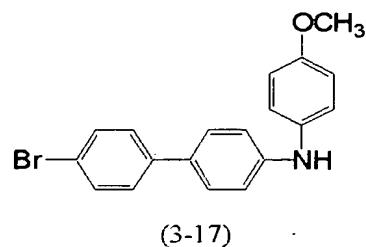
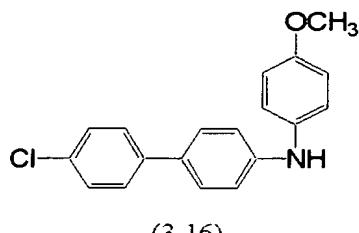


(3-14)



(3-15)

## 【化15】



## 【0040】

本発明における金属触媒は、中心となる金属原子がパラジウムにより構成されるパラジウム錯体あるいはニッケルより構成されるニッケル錯体であることが好ましく、更に好ましくはパラジウムにより構成されるパラジウム錯体である。

## 【0041】

合成反応に作用する金属触媒は、反応系外でリン含有配位子と金属よりすでに調製される場合、あるいは反応系内に金属化合物とリン含有配位子とを共存させる方法で触媒作用を有する金属触媒を発生させる場合のいずれの場合でもよい。後者の場合、金属化合物としてはパラジウム化合物あるいはニッケル化合物が好ましく、より好ましくは、Pd(OAc)<sub>2</sub>、Pd(Ac<sub>a</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Pd(NO<sub>2</sub>)Cl、(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>、PdCl<sub>2</sub>、Ni(OAc)<sub>2</sub>、Ni(Ac<sub>a</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Ni(NO<sub>2</sub>)Cl、(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub>、Ni<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>、およびNiCl<sub>2</sub>からなる群より選ばれるパラジウム化合物あるいはニッケル化合物である。上記化合物において、Acはアセチル、Ac<sub>a</sub>はアセチルアセトン、dbaはジベンジリデンアセトンを示す。

## 【0042】

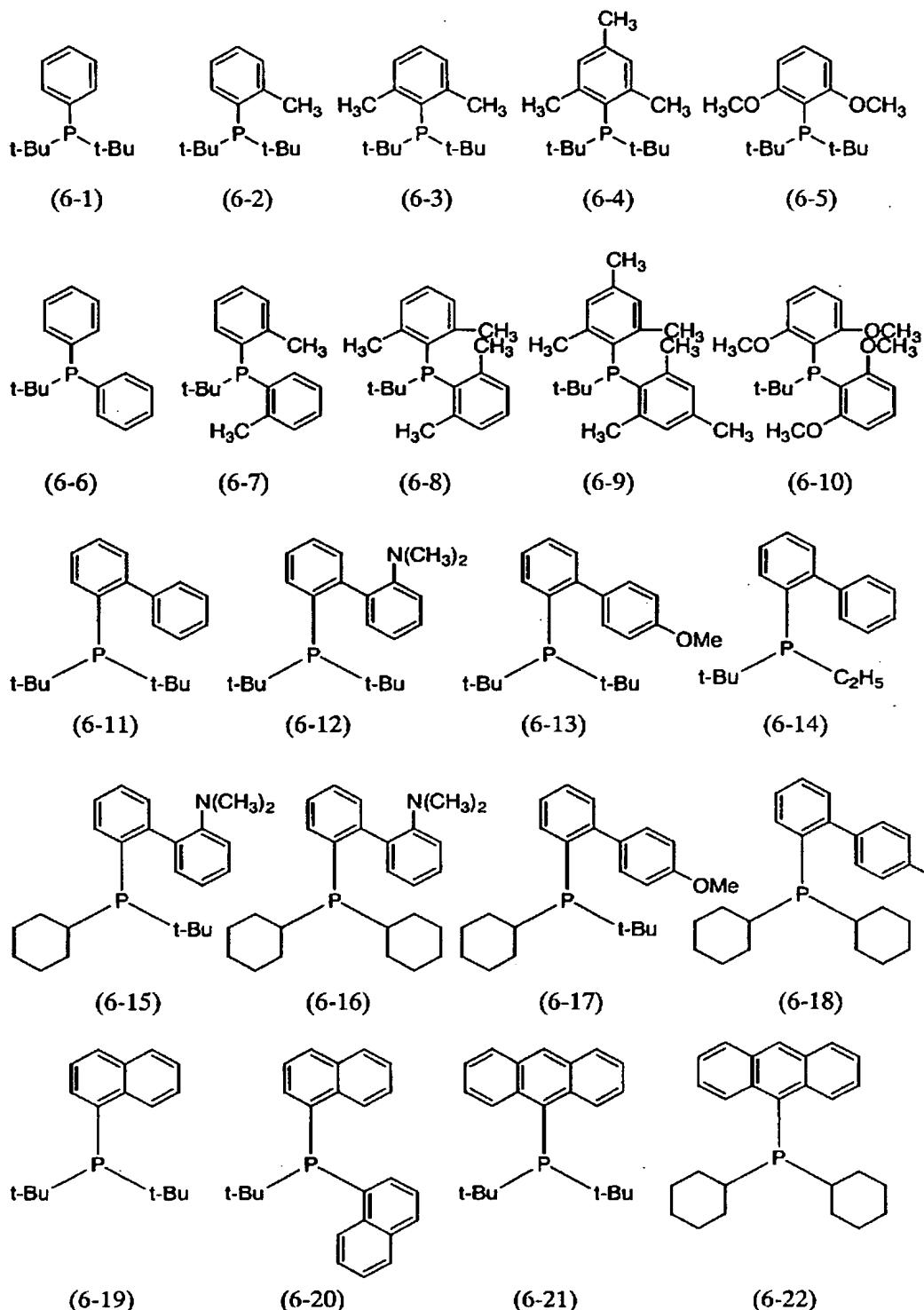
金属触媒の使用量は、特に限定されないが、上記式(1)で示される芳香族アミン化合物に対し、金属触媒の換算量で0.0001～0.1モル%であることが好ましく、より好ましくは金属触媒の換算量で0.002～0.08モル%である。

## 【0043】

また、本発明の製造法におけるリン含有配位子としては、リン上の置換基に少なくとも1つの環状炭化水素基を有していることが好ましい。また、環状炭化水素基としては置換または無置換のフェニル基、置換または無置換のビフェニル基、置換または無置換のナフチル基、または、置換または無置換のシクロペンタジエニル基が好ましい。次にリン含有配位子の具体的な構造例を示すが、特に限定されない。以下、構造例の中のt-Buはtert-ブチルを示す。

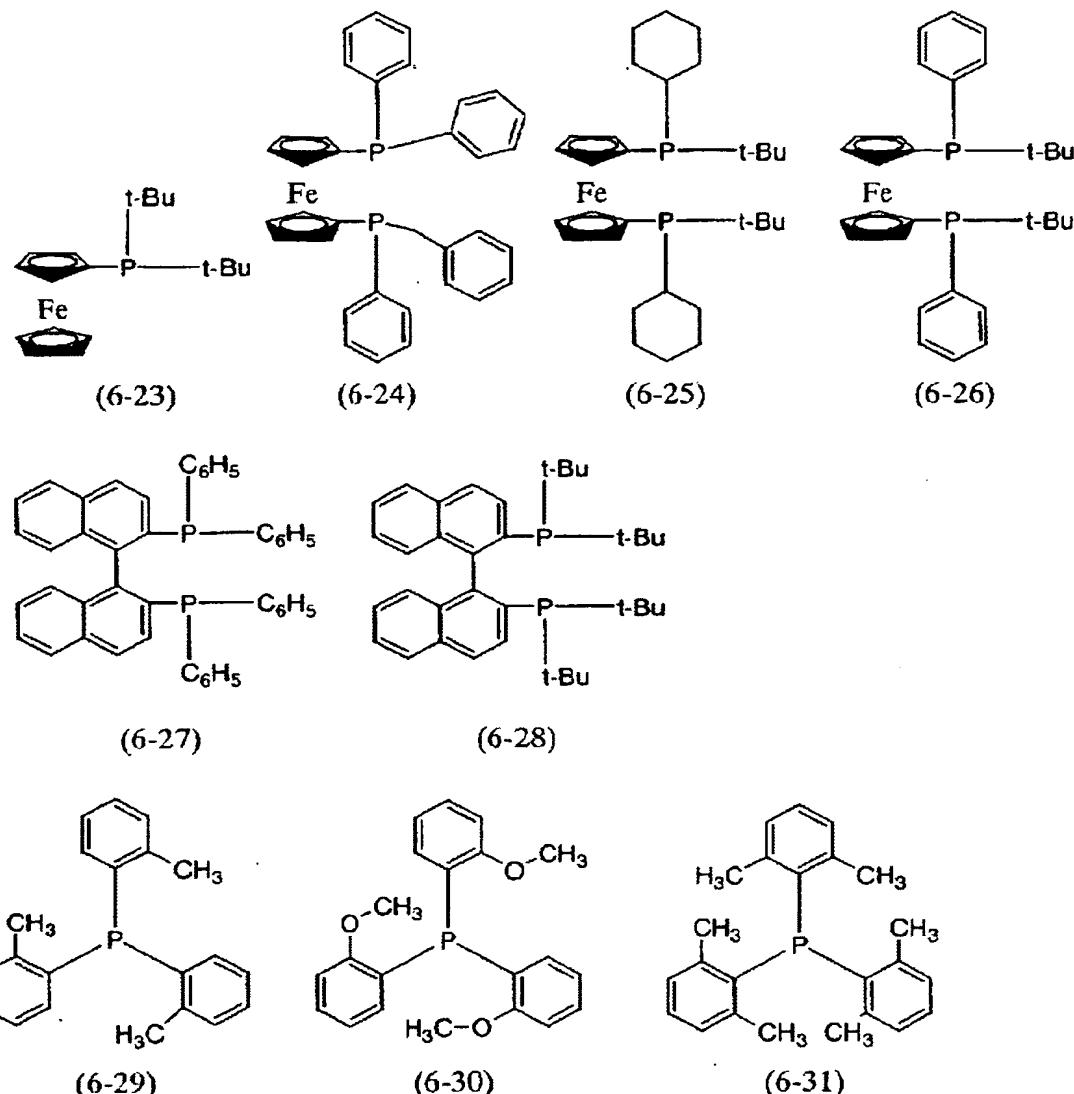
## 【0044】

## 【化16】



## 【0045】

## 【化17】



## 【0046】

上記リン化合物の使用量に関しては特に限定されないが、好ましくは触媒中の金属に対し、モル数で0.5~10倍であり、より好ましくは触媒中の金属に対し、0.8~5倍である。

## 【0047】

本発明で使用される塩基性化合物としては、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ土類金属アルコキシド、炭酸カリウム、およびリン酸三カリウムからなる群より選ばれる塩基性化合物であることが好ましい。アルカリ金属アルコキシドの例としては、リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムイソプロポキシド、ナトリウムイソプロポキシド、カリウムイソプロポキシド、リチウムtert-ブトキシド、ナトリウムtert-ブトキシド、カリウムtert-ブトキシドなどが挙げられる。アルカリ土類金属アルコキシドの例としては、マグネシウムジ(メトキシド)、マグネシウムジ(エトキシド)、マグネシウムジ(イソプロポキシド)、マグネシウムジ(カリウムtert-ブトキシド)などが挙げられる。

## 【0048】

本発明で使用される溶媒としては、ハロゲン溶剤のように本発明の反応に直接関与しない不活性な溶剤であれば特に限定されないが、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香

族炭化水素溶媒やモノグライム、ジグライム、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンなどのエーテル系溶剤が好ましい。

【0049】

本発明は、常圧下、空气中で製造することができるが、場合によっては、窒素あるいはアルゴンといった不活性ガス下で製造を行なってもよい。また、場合によっては加圧下での反応も可能である。製造時の反応温度は、50℃～200℃の間で行なわれるが、選択性の観点から50℃以上150℃以下であることが好ましい。反応時間は、製造に用いている原料の種類や使用量、使用している金属触媒の種類や使用量、使用しているリン含有配位子の種類や使用量、使用している塩基性化合物の種類や使用量、溶剤の種類、反応温度などによって異なるが、数分から120時間の範囲から選択すればよい。反応の選択性の観点から、極力反応時間は短い方が好ましい。

【0050】

反応終了後、常法により処理することにより目的の化合物を得ることができる。

【0051】

(実施例)

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

【0052】

(実施例1)

ジムロー型冷却管、温度計、攪拌子を装着した内容積200mlの3口フラスコに、芳香族アミン化合物として上記式(1-25)で示されるアニリン4.65g(0.05モル)、ジハロゲン化芳香族化合物として(2-21)で示される1-ブロモ-4-(4-ブロモフェニル)ベンゼン15.6g(0.05モル)、金属触媒に用いられる金属化合物としてPd(OAc)<sub>2</sub>を0.112g(0.0005モル)、リン含有配位子として(6-11)で示される化合物0.60g(金属に対しモル数で4倍)、塩基性化合物としてナトリウムtert-ブトキシド5.6g(0.07モル)、内部標準としてターフェニル10.0mg、溶媒としてトルエン90mlを加えた。その後、オイルバスにて溶媒のトルエンが還流を続ける温度に加熱し、3時間攪拌、反応させた後、室温まで放冷した。室温まで冷却した後、塩酸水で中性にし、有機層をガスクロマトグラフィー(HP6890, Hewlett Packard(株)製)で定量分析し、表1に記載の目的のハロゲン化芳香族アミン化合物の収率を測定した。結果を表1に示す。

【0053】

(実施例2～3)

実施例1において、表1に示すように芳香族アミン化合物、ジハロゲン化芳香族化合物、金属触媒に用いられる金属化合物、リン含有配位子を変えて反応および定量分析を行い、表1に記載の目的のハロゲン化芳香族アミン化合物の収率を測定した。結果を表1に示す。

【0054】

(実施例4～6)

実施例1において、表1に示すように、芳香族アミン化合物、ジハロゲン化芳香族化合物、金属触媒に用いられる金属化合物、リン含有配位子、および溶媒を1, 4-ジオキサンに変えて反応および定量分析を行い、表1に記載の目的のハロゲン化芳香族アミン化合物の収率を測定した。結果を表1に示す。

【0055】

(実施例7～8)

実施例1において、表1に示すように芳香族アミン化合物、ジハロゲン化芳香族化合物、金属触媒に用いられる金属化合物としてニッケル化合物、リン含有配位子、および溶媒をジグライムに変えて反応および定量分析を行い、表1に記載の目的のハロゲン化芳香族アミン化合物の収率を測定した。結果を表1に示す。

【0056】

(比較例1)

冷却管、温度計、攪拌子を装着した内容積200mlの3口フラスコに、芳香族アミン化合物として上記式(1-25)で示されるアニリン4.65g(0.05モル)、上記式(2-41)で示されるジハロゲン化芳香族化合物として1-ヨード-4-(4-ヨードフェニル)ベンゼン20.3g(0.05モル)、銅粉9.6g(0.15モル)、内部標準としてターフェニル100mg、溶媒としてo-ジクロロベンゼン90mlを加えた。その後、オイルバスにて200℃に加熱し、6時間攪拌、反応させた後、室温まで放冷した。室温まで冷却した後、有機層をガスクロマトグラフィーで定量分析し、表1に記載の目的のハロゲン化芳香族アミン化合物の収率を測定した。結果を表1に示す。

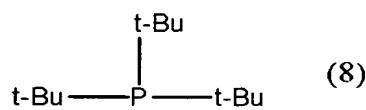
## 【0057】

## (比較例2)

ジムロー型冷却管、温度計、攪拌子を装着した内容積200mlの3口フラスコに、芳香族アミン化合物として上記式(1-25)で示されるアニリン4.65g(0.05モル)、ジハロゲン化芳香族化合物として1-ブロモ-4-(4-ブロモフェニル)ベンゼン(2-21)15.6g(0.05モル)、金属触媒に用いられる金属化合物としてPd(OAc)<sub>2</sub>を0.112g(0.0005モル)、リン含有配位子として下記式(8)で示されるトリ(tert-ブチル)ホスフィン0.4g(金属に対しモル数で4倍)、塩基性化合物としてナトリウムtert-ブトキシド5.6g(0.07モル)、内部標準としてターフェニル100mg、溶媒としてトルエン90mlを加えた。その後、オイルバスにて溶媒のトルエンが還流を続ける温度に加熱し、3時間攪拌、反応させた後、室温まで放冷した。室温まで冷却した後、塩酸水で中性にし、有機層をガスクロマトグラフィーで定量分析し、表1に記載の目的のハロゲン化芳香族アミン化合物の収率を測定した。結果を表1に示す。

## 【0058】

## 【化18】



## 【0059】

## 【表1】

	芳香族アミン化合物	ジハロゲン化芳香族化合物	金属化合物	リン含有配位子	塩基性化合物	ハロゲン化芳香族アミン化合物	収率
実施例1	1-25	2-21	Pd(OAc) <sub>2</sub>	6-11	ナトリウムtert-ブトキシド	3-2	83%
実施例2	1-1	2-51	PdCl <sub>2</sub>	6-10	ナトリウムtert-ブトキシド	3-6	74%
実施例3	1-4	2-23	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	6-31	ナトリウムtert-ブトキシド	3-8	78%
実施例4	1-4	2-21	Pd(OAc) <sub>2</sub>	6-24	ナトリウムtert-ブトキシド	3-11	94%
実施例5	1-19	2-31	PdCl <sub>2</sub>	6-25	ナトリウムtert-ブトキシド	3-14	92%
実施例6	1-6	2-41	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	6-23	ナトリウムtert-ブトキシド	3-18	84%
実施例7	1-4	2-41	NiCl <sub>2</sub>	6-24	ナトリウムtert-ブトキシド	3-12	78%
実施例8	1-1	2-41	NiCl <sub>2</sub>	6-26	ナトリウムtert-ブトキシド	3-21	72%
比較例1	1-25	2-41	銅粉	-	-	3-3	59%
比較例2	1-25	2-21	Pd(OAc) <sub>2</sub>	8	ナトリウムtert-ブトキシド	3-2	53%

## 【0060】

実施例ではいずれの場合もハロゲン化アミノビフェニルが収率よく得られている。しかしながら、従来の比較例1(ウルマン法)や、リン含有配位子としてトリ(tert-ブチル)ホスフィンを使用した場合は反応の選択性が低下し、目的物の収率が低下している。

## 【0061】

以上より、医薬、農薬の中間体や、有機染料、顔料といった色素類の中間体、あるいは有機エレクトロルミネッセンス材料、電子写真における有機感光体の感光材料、有機導電体材料の中間体として有用なハロゲン化アミノビフェニル化合物の合成法として本発明の有用性が示されている。



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、特定なハロゲン化芳香族アミン化合物を高選択的かつ高収率で製造する方法を提供することである。

【解決手段】 本発明は、芳香族アミン化合物とジハロゲン化芳香族化合物を、少なくとも1つの環状炭化水素基を有するリン含有配位子を有する金属触媒と塩基性化合物の存在下で、不活性な溶媒中で反応させるハロゲン化芳香族アミン化合物の製造法に関する。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-328076
受付番号	50301552931
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成 15 年 9 月 25 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000001007
--------	-----------

【住所又は居所】	東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号
----------	-------------------------

【氏名又は名称】	キャノン株式会社
----------	----------

## 【代理人】

【識別番号】	100090538
--------	-----------

【住所又は居所】	東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤノン 株式会社内
----------	---------------------------------------

【氏名又は名称】	西山 恵三
----------	-------

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100096965
--------	-----------

【住所又は居所】	東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤノン 株式会社内
----------	---------------------------------------

【氏名又は名称】	内尾 裕一
----------	-------

特願2003-328076

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
氏名 キヤノン株式会社